УДК 537.521.7

ЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

О.С. Гефле, С.М. Лебедев, Ю.П. Похолков

ФГНУ «НИИ высоких напряжений» ТПУ
E-mail: polymer@hvd.tsk.ru

Исследованы частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости полимерных композиционных материалов на основе поливинилхлоридного пластиката, наполненного порошками сегнетоэлектрической керамики ЦТС-19 и диоксида титана. Показано, что на основе полимерной матрицы из поливинилхлоридного пластиката возможно создание нового композиционного материала с высоким энергосодержанием.

Введение

Одним из перспективных направлений материаловедения является создание новых композиционных полимерных материалов (КПМ) с высоким удельным энергосодержанием (более 10^5 Дж/м^3) для высоковольтной импульсной техники. Такие материалы могут найти применение в качестве изоляции емкостных накопителей энергии, работающих на импульсном напряжении. В зависимости от назначения и области применения высоковольтных импульсных устройств длительность фронта импульсов напряжения может изменяться от нескольких десятков мс до нс. Поэтому КПМ для емкостных накопителей энергии должны обладать стабильными электрофизическими характеристиками в широком диапазоне частот внешнего электрического поля. Проблема заключается в том, что существенное повышение диэлектрической проницаемости КПМ возможно при условии высокой степени полярности и совместимости составляющих его компонентов. Повышение полярности компонентов органического происхождения ведет к возникновению частотных областей дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости, что обуславливает нестабильность характеристик самой полимерной матрицы. Введение мелкодисперсного наполнителя неорганического происхождения существенно модифицирует структуру и свойства КПМ за счет межфазных взаимодействий и образования граничного нанослоя вблизи частиц наполнителя [1–5]. Это определяет особенности временно́го распределения локального поля в отдельных областях полимерной системы и частотной дисперсии эффективной комплексной диэлектрической проницаемости КПМ. В этой связи, при разработке КПМ необходимо иметь информацию о частотном спектре комплексной диэлектрической проницаемости самой полимерной матрицы и основных закономерностях изменения параметров спектра диэлектрической релаксации при введении в полимерную матрицу частиц наполнителя неорганического происхождения.

В [6, 7] показано, что применение пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) в качестве полимерной матрицы позволяет получить КПМ с достаточно высоким удельным энергосодержанием (до 10^5 Дж/м^3) в миллисекундном диапазоне длительностей фронта импульсного напряжения ($\tau_ф$=5...10 мс). В этой связи целью данной работы являлось исследование комплексной диэлектрической проницаемости КПМ и полимерной матрицы на основе пластифицированного ПВХ в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц.

Экспериментальная техника и образцы

В качестве основного материала (матрицы) для изготовления диэлектриков с высоким удельным энергосодержанием был выбран поливинилхлоридный пластикат (ПВХ). Для повышения диэлектрической проницаемости КПМ в ПВХ матрицу добавляли порошки материалов с высокой диэлектрической проницаемостью – сегнетоэлектрическую керамику ЦТС-19 или диоксид титана TiO_2 с размером частиц ~1 мкм.

Порошки-наполнители предварительно подвергались специальной обработке для лучшего контакта с полимерной матрицей и для разрушения агломератов. Для аппретирования поверхности частиц порошков использовали раствор стеариновой кислоты в бензине. Навески порошка-наполнителя заливались раствором стеариновой кислоты в бензине. Избыток растворителя высушивался при температуре 23 °С в вытяжном шкафу. Высушенный порошок взвешивали, его масса не должна была превышать сумму масс порошка до аппретирования и стеариновой кислоты, в противном случае давали время для полного высыхания. После полного высыхания порошок был пригоден для смешения с матрицей.

Наполнение матриц порошками ЦТС-19 или TiO_2 проводили методом горячего вальцевания. Наполнитель постепенно добавлялся в матрицу при вальцевании до достижения необходимой концентрации. Объемное содержание наполнителя в матрице (C) изменялось от 25 до 43 об. %. Полученные пластины КПМ измельчались. Измельченный композит служил исходным материалом для изготовления образцов. Гранулы КПМ загружались в специальные пресс-формы, которые помещались в предварительно нагретую до 160 °С вакуумную печь при давлении 10^{-1} Па, где выдерживались в течение 2 ч. Образцы изготавливали методом горяче-

го прессования в гидравлическом прессе с нагреваемыми плитами при давлении 10 МПа с выдержкой при температуре 160 °С в течение 20 мин и медленным охлаждением под давлением. Образцы представляли собой диски диаметром 75 мм и толщиной 650±50 мкм. На обе рабочие поверхности образцов методом вакуумного распыления наносились потенциальный и измерительный электроды из серебра. Все образцы для испытаний выбирались методом случайной выборки.

Измерения действительной ε'и мнимой ε''составляющих комплексной диэлектрической проницаемости проводили на переменном напряжении с помощью измерительного комплекса фирмы Solartron Analytical. Структурная схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Измерения проводили в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц. Во всем частотном диапазоне выполнялось от 2 до 20 измерений на декаду. Относительная погрешность измерения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости составляла не более 2 и 3 % соответственно. При каждых экспериментальных условиях было испытано не менее 5 образцов.

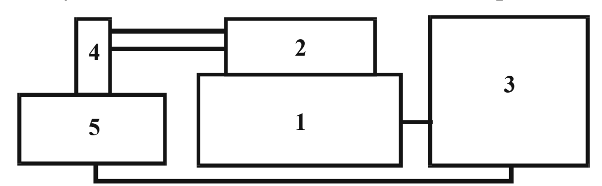


Рис. 1. *Схема экспериментальной установки: 1) амплитудно-частотный анализатор со встроенным широкополосным генератором и Фурье-преобразователем Solartron 1260; 2) диэлектрический интерфейс Solartron 1296; 3) персональный компьютер со встроенной GPIB-картой; 4) испытательная ячейка с образцом; 5) температурный контроллер*

Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты исследования зависимостей действительной ε' и мнимой ε'' составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ПВХ-матрицы приведены на рис. 2.

Видно, что с увеличением частоты от 10^{-2} до 10^6 Гц действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости уменьшается примерно в 3 раза, при этом основной максимум мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости наблюдается при частоте f=37 Гц. В диапазоне от 10^2 до 10^6 Гц ε'' слабо зависят от частоты внешнего электрического поля, а размытый частотный спектр ε'' при f>1 кГц свидетельствует о наличии составляющих, обуславливающих различный вклад дипольно-ориентационной поляризации в общую дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости [8, 9]. Различный их вклад в общую дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости обусловлен тем, что исследуемый полимер содержит в основной цепи полярные радикалы -C-Cl, а также полярные группы молекул пластификаторов $CH_3C_6H_4O_3PO$ (трикрезилфосфат) и $C_4H_8OOC(CH_2)_8COOC_4H_8$ (диоктилсебацинат) [10], собственный дипольный момент которых находится в пределах $(1...7)\cdot10^{-30}$ Кл·м [9]. Кроме того, введение пластификаторов приводит к уменьшению вязкости полимера вследствие снижения энергии межмолекулярного взаимодействия и изменению времен релаксации процессов дипольно-ориентационной поляризации полярных групп и радикалов. Например, введение трикрезилфосфата в количестве 40 об. % обуславливает смещение максимума дипольно-эластических потерь при температуре 30 °С от 260 до 1000 Гц [11] или уменьшение времени релаксации поляризации в 4 раза.

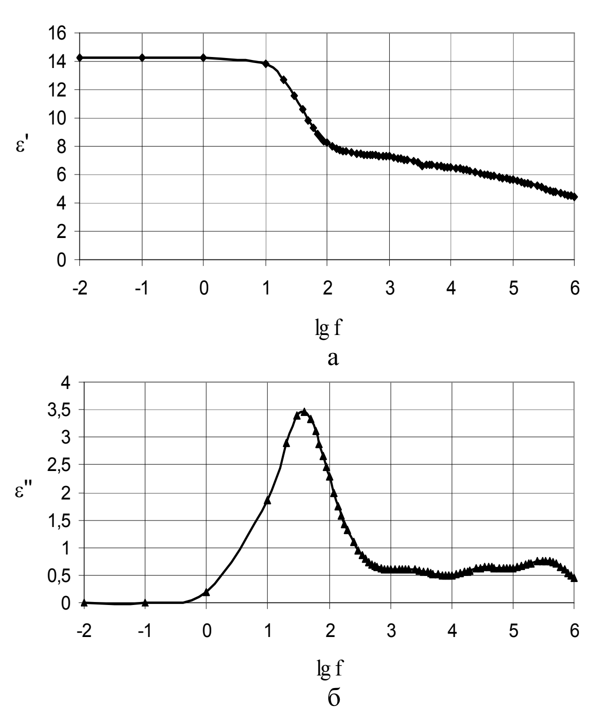


Рис. 2. *Частотные зависимости ε' (а) и ε'' (б) для ПВХ-матрицы при 23 °С*

Это означает, что даже незначительное содержание в объеме полимера, отличающихся по химическому составу полярных пластификаторов, должно приводить к набору времен релаксации дипольно-ориентационной поляризации в широком диапазоне частот внешнего электрического поля.

Для проверки этого предположения была проведена оценка применимости различных функций, рассмотренных в [8], для описания частотной дисперсии действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости пластифицированного ПВХ. Установлено, что частотная зависимость ε' и ε'' при температуре 23 °С наиболее адекватно описывается суперпозицией Дебаевских функций, которую для случая линейной частоты f можно представить в виде

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \sum_{i=1}^{4} \frac{g_i}{1+(f/f_{oi})^2}, \qquad (1)$$

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \sum_{i=1}^{4} \frac{(f/f_{oi})g_i}{1+(f/f_{oi})^2}, \qquad (2)$$

где ε_∞ – проницаемость при $f>>1/\tau_o$ (при $f\to\infty$ ε_∞ стремится к квадрату показателя преломления); $\Delta\varepsilon=(\varepsilon_c-\varepsilon_\infty)$ – параметр, описывающий полную ширину дисперсии для i-го набора времен релаксации; ε_c – диэлектрическая проницаемость при $f<<1/\tau_o$ (при $f\to 0$ ε_c приобретает смысл статической проницаемости); τ_o – время релаксации i-го процесса поляризации; f_{oi} – частота релаксации i-го процесса поляризации; g_i – весовой коэффициент, учитывающий вклад i-того релаксатора в общую дисперсию. Весовые коэффициенты в (1) и (2) должны удовлетворять условию: $g_1+g_2+...+g_N=1$.

Результаты расчета показали, что в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц частотные зависимости ε' и ε'' с погрешностью не более 1 % (для ε') и 2 % (для ε'') описываются набором четырех составляющих спектра диэлектрической релаксации при следующих параметрах: $\varepsilon_\infty=4{,}289$; $\varepsilon_c=14{,}289$; $\Delta\varepsilon=10{,}0$; $f_{o1}=37$ Гц; $g_1=0{,}69$; $f_{o2}=2{,}285\cdot10^3$ Гц; $g_2=0{,}085$; $f_{o3}=3{,}198\cdot10^4$ Гц; $g_3=0{,}09$; $f_{o4}=3{,}628\cdot10^5$ Гц и $g_4=0{,}135$.

Если исходить из массового содержания компонентов ПВХ пластиката, где на 140 мас. ч. смеси приходится 100 мас. ч. ПВХ, то наибольший вклад g_1 в общую дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости обуславливает дипольно-групповая поляризация молекул ПВХ. Остальные составляющие спектра связаны с ориентацией дипольных образований молекул пластификаторов.

На рис. 3 и 4 приведены результаты исследования частотных зависимостей ε' и ε'' КПМ на основе ПВХ пластиката с различным объемным содержанием наполнителя ЦТС-19. Видно, что с повышением концентрации наполнителя от 25 до 43 об. % действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости при частоте 10^{-2} Гц увеличивается в 2,6 и 4,4 раза по сравнению с полимерной матрицей. При этом максимум мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне инфранизких частот наблюдается соответственно при частотах 20 и 9 Гц. Так же как для случая ПВХ-матрицы частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости КПМ с погрешностью, не превышающей 2 %, описываются суперпозицией Дебаевских функций.

Параметры спектра диэлектрической релаксации ПВХ-матрицы и КПМ с различной концентрацией наполнителя – ЦТС-19 приведены в таблице. Из таблицы видно, что повышение концентрации наполнителя приводит к смещению частоты релаксации всех составляющих спектра в область более низких частот, увеличению глубины или полной ширины дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ в примерном соответствии с концентрацией наполнителя C, и изменению вклада отдельных составляющих спектра g_i в дисперсию комплексной диэлектрической проницаемости.

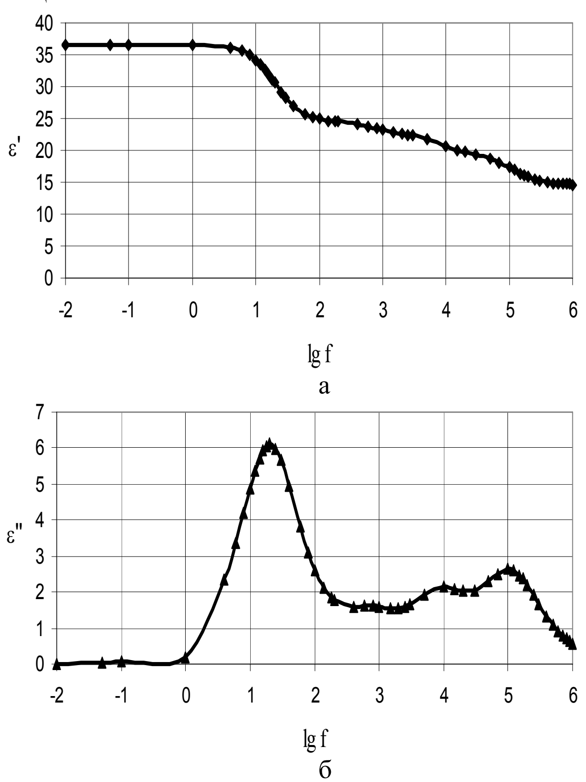


Рис. 3. Частотные зависимости ε' (а) и ε'' (б) для КПМ при С=25 об. % и 23 °С

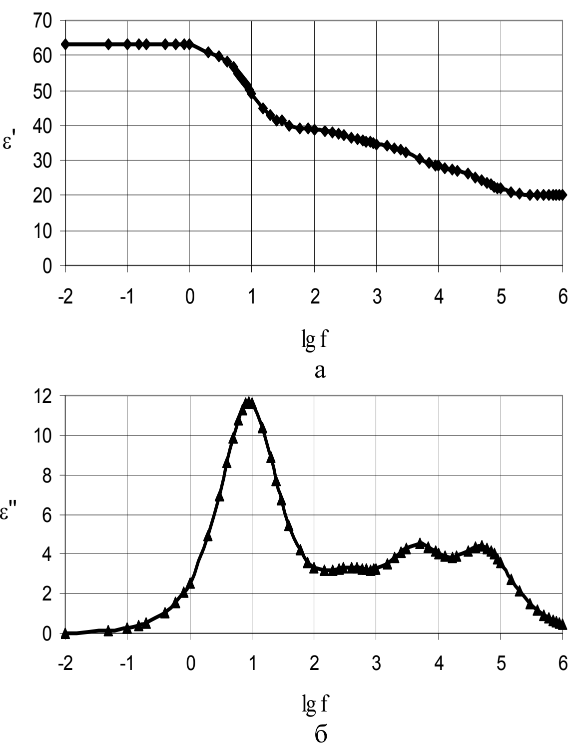


Рис. 4. Частотные зависимости ε' (а) и ε'' (б) для КПМ при С=43 об. % и 23 °С

Таблица. *Параметры спектра диэлектрической релаксации ПВХ-матрицы и КПМ*

Параметры спектра	*C*, об. % ЦТС		
	0	25	43
ε_∞	4,289	14,6	20,0
ε_c	14,289	36,6	63,0
$\Delta\varepsilon$	10	22,0	42,0
f_{01}, Гц / g_1	37 / 0,69	20 / 0,55	9 / 0,55
f_{02}, Гц / g_2	2285 / 0,085	750 / 0,09	358 / 0,10
f_{03}, Гц / g_3	31980 / 0,09	8600 / 0,145	4300 / 0,17
f_{04}, Гц / g_4	362800 / 0,135	115000 / 0,215	57500 / 0,18

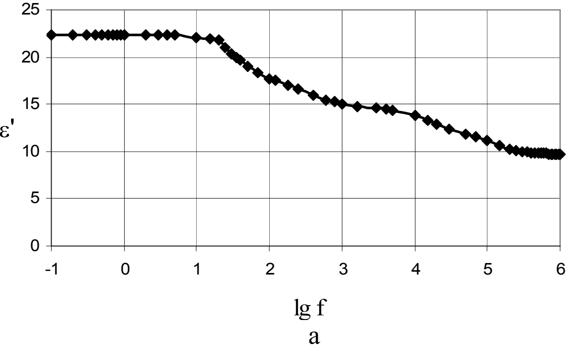
Необходимо отметить, что изменение g_i КПМ по сравнению с ПВХ-матрицей хорошо коррелирует с изменением объемной доли пластификаторов. Такая корреляция подтверждает предположение о том, что составляющие спектра с частотой релаксации $f_{02}...f_{04}$ характеризуют вклад в поляризацию молекул пластификаторов, повышение концентрации которых необходимо для сохранения технологических свойств КПМ (например, пластичности и индекса текучести расплава).

В свою очередь, смещение f_{0i} в область более низких частот внешнего электрического поля может быть обусловлено увеличением энергии активации процессов поляризации за счет взаимодействия полярных групп и радикалов с частицами ЦТС, обладающими высокой поляризуемостью. Высокая степень поляризуемости ЦТС связана с тем, что наряду с ионно-релаксационной и электронной поляризацией этот материал обладает доменной поляризацией.

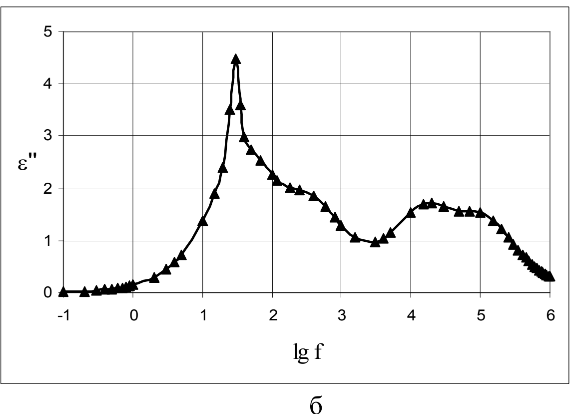
Несмотря на то, что применение ПВХ-матрицы позволяет получить достаточно высокие значения диэлектрической проницаемости КПМ при относительно небольшом содержании наполнителя ЦТС-19, наличие дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости обуславливает нестабильность свойств КПМ в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц. Так, при C=25 об. % ЦТС диэлектрическая проницаемость КПМ уменьшается почти в 2,5 раза, а при C=43 об. % ЦТС – в 3,2 раза. Это свидетельствует о нецелесообразности повышения концентрации наполнителя в ПВХ-матрице более 30...35 об. % и необходимости поиска способов стабилизации электрофизических характеристик КПМ.

На рис. 5 представлены частотные зависимости ε' и ε'' КПМ на основе ПВХ-матрицы с объемным содержанием наполнителя C=25 об. % из TiO_2. Видно, что при изменении частоты внешнего электрического поля от 10^{-2} до 10^6 Гц величина ε' снижается примерно в 2,3 раза. Основной максимум диэлектрических потерь наблюдается почти на той же частоте $f_{01}\approx$36 Гц, что и для полимерной матрицы (f_{01}=37 Гц). Это свидетельствует о слабом взаимодействии полярных радикалов -C-Cl с частицами наполнителя TiO_2 в отличие от ЦТС-19, что обусловлено существенно меньшим значением диэлектрической проницаемости TiO_2 из-за отсутствия доменной поляризации.

Так же как для КПМ с наполнителем из ЦТС-19, частотные зависимости ε' и ε'' с погрешностью не более 1 % (для ε') и 2 % (для ε'') хорошо описываются суперпозицией Дебаевских функций из четырех составляющих спектра диэлектрической релаксации со следующими параметрами: ε_∞=9,7; ε_c=22,4; $\Delta\varepsilon$=12,7; f_{01}=35,767 Гц; g_1=0,4; f_{02}=400 Гц; g_2=0,21; f_{03}=15000 Гц; g_3=0,21; f_{04}=120033 Гц и g_4=0,18.



а



б

Рис. 5. *Частотные зависимости ε' (а) и ε'' (б) для КПМ при C=25 об. % TiO_2 при 23 °C*

При сравнении этих параметров с данными таблицы становится очевидным, что применение наполнителя из TiO_2 более перспективно с точки зрения снижения полной дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости. Так, при одинаковой концентрации наполнителя из TiO_2 и ЦТС-19 $\Delta\varepsilon$ для КПМ с этими наполнителями увеличивается в 1,27 и 2,2 раза соответственно, т.е. приращение $\Delta\varepsilon$ для случая TiO_2 в 1,7 раза меньше. Недостатком TiO_2 является то, что при одинаковой концентрации наполнителя диэлектрическая проницаемость КПМ с наполнителем из TiO_2 возрастает по сравнению с КПМ с наполнителем из ЦТС в меньшей степени. Кроме того, применение TiO_2 в качестве наполнителя требует большей объемной доли пластификаторов в КПМ, что отражается в увеличении вклада составляющих спектра $g_2...g_4$ в общую дисперсию диэлектрической проницаемости. Для решения этой проблемы необходима оптимизация состава КПМ с точки зрения совместимости TiO_2 с полярными пластификаторами различного вида. В то же время, предварительные исследования показывают, что при целенаправленном регулировании состава и свойств КПМ на основе ПВХ-матрицы

возможно получение изоляционных материалов с высокими значениями диэлектрической проницаемости и удельным энергосодержанием в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^{6} Гц.

Заключение

Показано, что на основе полярной ПВХ-матрицы возможно создание КПМ с высоким удельным энергосодержанием. Для получения стабильных электрофизических характеристик необходимо оптимизировать состав КПМ и тип наполнителя. Метод диэлектрической спектроскопии в частотном ходе дает полную информацию не только о поведении комплексной диэлектрической проницаемости, но и о структуре КПМ, что незаменимо при целенаправленном регулировании состава компонентов и свойств композиционных диэлектриков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С. Структура, свойства наполненных полимерных систем и методы их оценки // Пластмассы. – 1976. – № 11. – С. 6–10.
2. Gefle O.S., Lebedev S.M., Uschakov V.Ya. The mechanism of the barrier effect in solid dielectrics // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1997. – V. 30. – P. 3267–3273.
3. Lewis T.J. Interfaces and nanodielectrics are synonymous // Proc. Intern. Conf. Solid Diel. – 2004. – July 5–9, V. 2. – P. 792–795.
4. Lebedev S.M., Gefle O.S., Pokholkov Y.P. The barrier effect in dielectrics. The role of interfaces in the breakdown of inhomogeneous dielectrics // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. – 2005. – V. 12. – № 3. – P. 537–555.
5. Tanaka T. Dielectric nanocomposites with insulating properties // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. – 2005. – V. 12. – № 5. – P. 914–928.
6. Gefle O.S., Lebedev S.M., Pokholkov Yu.P., Agoris D.P., Vitellas I. Influence of polarisation on breakdown strength of polymeric composite dielectrics // IEE Proc. Sci. Meas. Technol. – 2001. – V. 148. – № 3. – P. 125–128.
7. Гефле О.С., Лебедев С.М., Ткаченко С.Н. Поведение композиционных материалов с наполнителем из сегнетоэлектрической керамики в электрическом поле // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 64–68.
8. Гефле О.С., Лебедев С.М., Стахин Н.А. Модель для расчета спектров диэлектрической релаксации // Электричество. – 2000. – № 3. – С. 55–59.
9. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
10. Григорьев Г.П., Ляндсберг Г.Я., Сирота А.Г. Полимерные материалы. – М.: Высшая школа, 1966. – 260 с.
11. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Госхимиздат, 1963. – 528 с.

Поступила 23.06.2006 г.

УДК 539.2